Prix Laroze 1896 (3)

Prix Laroze

Contributions à l'étude des caractères analytiques de quelques combinaisons du tungstène

Essais de séparation du tungstène avec le titane

Mémoire présenté pour le prix Laroze (1896)

par

Monsieur Defacqz

Licencié ès-sciences

Préparateur à l'École Supre de Pharmacie.



Nous diviserons cette étude :

I Généralités sur les tungstates alcalins.

II Caractères analytiques des tungstates et paratungstates alcalins.

III Caractères analytiques des métatungstates alcalins.

IV Nouveaux caractères analytiques du tungstène et de ses composés.

V Séparation du tungstène avec le titane

VI Conclusions.

I Généralités sur les tungstates alcalins. —

Les métaux que l'on considérait comme une curiosité de laboratoire tendent de plus en plus à quitter le domaine de la science pure pour entrer dans celui de l'industrie ; pour cette raison, nous avons pensé qu'il n'était pas inutile de connaître les caractères des différentes combinaisons d'un de ces métaux et d'en donner de nouveaux.

Nous avons choisi le tungstène et nous avons pris comme combinaison soluble propre à nous fournir ces caractères les tungstates et paratungstates alcalins d'une part et les métatungstates alcalins d'autre part.

On sait que les tungstates alcalins sont les combinaisons sous lesquelles on peut obtenir le plus facilement le tungstène à l'état soluble. Ces tungstates s'obtiennent soit en fondant l'acide tungstique avec les alcalis ou les carbonates alcalins et reprenant par l'eau. Soit, en faisant bouillir l'acide tungstique avec des dissolutions de carbonates alcalins.

Mais les sels que l'on obtient sont en nombre assez considérable et on a l'habitude de les diviser en:

1º Tungstates neutres.

2º Tungstates acides.

Si en général on est d'accord sur la formule à attribuer aux premiers, il n'en est pas de même pour les seconds; parmi ceux-ci on range les paratungstates sels auquels il ne correspond pas d'acide. L'étude de ces paratungstates est devenue très compliquée ces sels éprouvant diverses transformations quand on les dissout dans l'eau et lorsqu'on soumet ces dissolutions à une longue ébullition.

A côté de ces deux classes de tungstates on a décrit aussi les bi-, tri, et octotungstates, aussi ne faut-il pas trop s'étonner si les caractères analytiques donnés par les auteurs ne sont pas toujours entièrement concordants; les différences que nous avons rencontrées sont probablement dues à ce que les solutions que nous avons employées n'étaient peut-être pas identiques à celles qui avaient servi à donner ces caractères.

Parmi tous ces tungstates la classe qui

diffère le plus des autres est celle des tetratungstates ou métatungstates aussi en avons-nous fait une étude à part.

Nous avons choisi pour déterminer les caractères analytiques des tungstates solubles neutres, le tungstate neutre de potassium, et des paratungstates, le tungstate d'ammoniaque et des métatungstates, le metatungstate de sodium; nous avons étudié en même temps et comparativement les tungstates et paratungstates et fait une étude séparée des métatungstates.

II Caractères analytiques des tungstates et paratungstates alcalins.

Nous avons dissous dans l'eau; le tungstate neutre de potassium; et le tungstate d'ammoniaque, de ces deux solutions la première, tungstate neutre a une reaction alcaline; la seconde, tungstate d'ammoniaque à une reaction très faiblement acide.

<u>Action de l'hydrogène sulfuré gazeux</u>. —

Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans l'une ou l'autre de ces deux dissolutions on obtient au bout de quelques minutes une coloration jaune; un peu plus intense si la dissolution est celle du tungstate d'ammoniaque; lorsqu'on ajoute à cette solution quelques gouttes d'acide chlorhydrique il se forme un précipité brun de sulfure de tungstène; mais nous avons constaté qu'à ces caractères s'ajoute le suivant: si au lieu d'ajouter de l'acide chlorhydrique on ajoute de l'acide acetique il se forme un précipité jaune.

Si la solution de tungstate était auparavant acidulée l'hydrogène sulfuré ne donne rien.

Le Sulfhydrate d'ammoniaque. dans une dissolution de tungstate de potassium ~~de~~ ne donne aucun précipité ; si dans la solution ainsi obtenue on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique on obtient comme précédemment un précipité brun de sulfure de tungstène ; si on avait pris la solution de tungstate d'ammoniaque on aurait obtenu par le sulfure ammonique un précipité blanc cristallin à reflets soyeux ; - dans cette nouvelle solution si on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique il se forme un précipité brun rouge.

De même que pour l'hydrogène sulfuré nous avons constaté que l'acide acetique donnait soit dans la liqueur provenant du tungstate potassique soit dans celle provenant du tungstate ammonique ~~un~~ précipité jaune

La Potasse, la Soude, l'ammoniaque ne donnent dans les dissolutions de tungstates ou de potassium ou d'ammonium aucun précipité.

Le Chlorhydrate d'ammoniaque. a une action différente suivant que le tungstate est celui de potassium ou celui d'ammonium ; nous avons remarqué que dans le tungstate potassique il ne se formait aucun précipité tandis que dans le

tungstate ammonique il se formait un précipité blanc cristallin à reflets soyeux et nacrés, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans un grand excès d'eau et surtout à chaud

Le Chlorure de Baryum. donne dans les dissolutions des tungstates alcalins un précipité blanc volumineux de tungstate de Baryum, insoluble dans l'ammoniaque, nous avons constaté de plus que ce précipité est partiellement soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque, dans l'oxalate d'ammonium et entièrement soluble, même à froid, dans un mélange d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque.

L'Oxalate d'Ammoniaque. donne avec le tungstate d'ammoniaque seul un précipité cristallin comme le chlorhydrate mais il se produit beaucoup plus lentement.

Le sulfate de Magnesium. ne donne pas de précipité; mais après addition d'ammoniaque on obtient un précipité volumineux qui est indiqué soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque; mais si on prend des solutions concentrées de chlorure d'ammonium et si le tungstate est celui d'ammoniaque nous avons remarqué que le précipité change d'aspect il devient cristallin soyeux et nacré.

Le Nitrate d'argent. – donne dans les solutions des tungstates neutres ou paratungstates un précipité blanc très soluble dans l'ammoniaque il est de plus soluble aussi dans l'hyposulfite de sodium et dans le cyanure de potassium

Le Nitrate mercureux donne un précipité blanc jaunâtre de tungstate mercureux; ce précipité devient blanc sous l'action de l'acide azotique, noir par addition d'ammoniaque, devient noir aussi par addition d'azotite de potassium, est de plus insoluble dans l'acide acétique.

Les Acides. donnent dans les dissolutions de tungstate neutre et de paratungstate des réactions différentes suivant les acides.

1° L'acide chlorhydrique. donne à froid un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque. H Rose dans son traité de chimie analytique dit que ce précipité qui est du chlorhydrate d'acide tungstique est insoluble dans un excès d'acide, il ajoute que ce précipité est soluble dans l'eau; nous avons constaté que si l'on prend un peu de ce précipité sans le séparer de la liqueur dans laquelle il s'est formé et qu'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique concentré il se dissout, il se dissout aussi dans un grand excès d'eau.

La liqueur obtenue en dissolvant le précipité dans l'eau est acide et ne se trouble pas par l'ébullition.

Les mêmes caractères se reproduisent quand on sépare le précipité de la liqueur par filtration.

Le précipité obtenu à froid soumis à l'action de la chaleur devient jaune s'il y a un excès d'acide ; ce précipité jaune est encore soluble dans un grand excès d'acide mais plus difficilement et cette solution ne s'opère qu'à chaud ; il est insoluble dans l'eau.

L'acide sulfurique. s'il est employé concentré donne un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque.

Dans le même traité H. Rose indique que le précipité obtenu est insoluble dans l'acide sulfurique, nous avons constaté que ce précipité est insoluble à froid même dans l'acide concentré, mais est soluble à chaud ; le précipité blanc est très difficilement soluble dans l'eau.

Si l'acide employé est étendu il se forme un précipité blanc qui est soluble dans l'ammoniaque difficilement soluble dans l'eau et cette fois insoluble dans un excès d'acide.

Le précipité blanc obtenu soit par l'acide concentré soit par l'acide étendu devient jaune par l'action de la chaleur.

L'acide azotique. donne dans les dissolutions de tungstate ou paratungstate très soluble dans l'ammoniaque. insoluble soit à froid, soit à chaud dans l'eau et insoluble dans un excès d'acide

L'acide Phosphorique étendu ne donne rien

L'acide oxalique. ne donne aucun précipité

Le Protochlorure d'étain donne un précipité jaune si on le chauffe avec quelques gouttes d'acide Chlorhydrique il devient bleu; la présence d'acide acétique empeche la reaction de se produire.

Rose préconise cette reaction il l'a dit très sensible mais on doit s'assurer que rien autre chose puisse donner un précipité bleu avec le protochlorure d'étain

Le Sulfate ferreux donne un précipité brun clair qui ne devient pas bleu sous l'action d'un acide.

Le Bisulfite de Sodium ne donne rien même en présence d'un acide et à l'ébullition.

L'azotite de potassium et le formiate ne donnent rien dans les dissolutions ou de tungstate neutre ou de paratungstate.

Action des métaux. : Si on sature un tungstate par un acide et qu'on ajoute une lame de Zinc. il se produit un précipité ou une très belle

coloration bleue, la même réaction se produit si à la solution on ajoute du Cuivre, nous avons constaté qu'on peut employer aussi l'Aluminium la coloration bleue apparaît alors rapidement; l'acide azotique, l'acide tartrique, et l'acide citrique empêchent cette coloration de se produire.



III Caractères analytiques des métatungstates.

Les caractères analytiques des tungstates et paratungstates alcalins que nous venons d'énumérer étaient en partie connus nous en avons ajouté quelques autres et nous avons fait voir qu'il y avait beaucoup d'analogie entre les caractères des tungstates neutres et ceux des paratungstates mais nous avons pensé qu'il serait intéressant de connaître l'action des divers réactifs, employés précédemment, sur les métatungstates afin de pouvoir comparer aisément les caractères de ces différentes classes de sels, c'est-là le but de cette 3e partie.

Pour cela nous avons employé une dissolution aqueuse de métatungstate de sodium, la liqueur a une réaction légèrement acide.

Action de l'hydrogène sulfuré gazeux. -

On ne connaissait que l'action de ce réactif en tant que caractère analytique.

Lorsqu'on soumet une dissolution de métatungstate à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré, au bout de quelques instants il se produit un louche et la liqueur devient brun verdâtre.

Cette liqueur traitée par quelques gouttes

d'acide chlorhydrique donne un précipité brun rouge de sulfure de tungstène; si à la dissolution provenant de l'hydrogène sulfuré on ajoute de l'acide acétique au lieu d'acide chlorhydrique on n'obtient pas de précipité mais une coloration rouge brun.

Si avant de faire passer le gaz sulfhydrique on avait réduit la dissolution de métatungstate il se serait formé un dépôt blanc et la liqueur se serait colorée en bleu violacé.

Le sulfhydrate d'ammoniaque donne une coloration bleue verdâtre; dans cette dissolution si on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique il se forme un précipité brun de sulfure de tungstène; avec l'acide acétique on obtient un précipité vert sale.

La potasse, la soude et l'ammoniaque ne donnent aucun précipité

Les carbonate de sodium ou d'ammoniaque. ne donnent rien

Le Chlorure d'Ammonium en solution étendue ne donne pas de précipité; si ses solutions sont concentrées il donne un précipité blanc cristallin pas soyeux soluble dans un grand excès d'eau, dans l'ammoniaque étendue surtout à chaud, insoluble dans l'ammoniaque concentrée.

Le chlorure de Baryum donne un précipité blanc volumineux soluble dans un excès de métatungstate, insoluble dans un excès de réactif, insoluble dans l'ammoniaque, partiellement soluble dans un mélange d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium.

L'oxalate d'ammoniaque ne donne pas de précipité.

Le Sulfate de magnesium ne donne pas de précipité; mais si à la liqueur on avait ajouté quelques gouttes d'ammoniaque on obtient un abondant précipité soluble dans le chlorure d'ammonium.

Le Nitrate d'argent donne un précipité blanc de tungstate d'argent très difficilement soluble dans l'acide azotique, insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans l'hyposulfite de sodium et soluble dans le cyanure de potassium

Le Nitrate mercureux dans les solutions de metatungstate donne un précipité blanc jaunâtre, précipité qui devient blanc par l'action de l'acide azotique, noir par l'action de l'ammoniaque

L'acetate de plomb précipite les solutions de metatungstate en blanc, ~~le~~ metatungstate de plomb, soluble dans l'acide azotique et dans l'acide chlorhydrique étendu.

Action des acides. – Cette action est la plus connue comme caractère des métatungstates.

L'acide chlorhydrique ne donne pas de précipité.

L'acide sulfurique, concentré donne en excès un précipité blanc insoluble dans un grand excès d'acide à froid; à chaud difficilement soluble; l'acide étendu ne donne rien.

Les acides azotique, phosphorique, oxalique acétique ne donnent rien.

Le protochlorure d'étain donne une coloration brune violacée; en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique et à chaud on obtient une belle coloration améthyste; cette réaction est très sensible.

Le sulfate ferreux donne comme pour le protochlorure d'étain à l'ébullition et en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique une coloration améthyste, cette réaction est moins sensible que la précédente.

Le Bisulfite de sodium ne donne rien à froid; à l'ébullition et en présence d'acide chlorhydrique légère coloration violette.

L'azotite de potassium ne donne rien

Le formiate de potassium ne donne rien

Action des Métaux. — Si on acidule une dissolution de metatungstate et qu'à cette liqueur on ajoute du Zinc. suivant la concentration de la dissolution on a un précipité ~~bleu~~ une liqueur bleue ; la même réaction se produit avec le cuivre. ; nous avons constaté qu'elle se fait très bien avec de l'aluminium.

Nous avons dit précédemment que les caractères des tungstates et paratungstates étaient presque identiques, nous voyons ~~q~~ en les comparant avec ceux que nous venons d'établir pour les metatungstates que s'ils s'en rapprochent par l'action de certains réactifs ils en diffèrent essentiellement par l'action des acides et par celle des réducteurs.

IV Nouveaux caractères analytiques du tungstène et de ses composés.

Nous avons vu que la réaction la plus générale, la plus caractéristique, la plus sensible, quelle que soit la forme soluble sous laquelle se présente le tungstène « tungstate neutre, paratungstate, métatungstate », était la formation d'une coloration bleue « oxyde bleu de tungstène », dans des conditions déterminées; mais nous avons vu aussi que cette réaction était empêchée par la présence d'acide azotique ou par la présence de certains acides organiques tels que l'acide tartrique ou l'acide citrique. Dans ce cas nous avons pensé qu'il serait bon d'évaporer la solution à sec en présence d'eau régale, de fondre le résidu dans une capsule de platine avec du carbonate de sodium reprendre par un peu d'eau et essayer sur cette liqueur la réaction colorée; mais si on [a] peu de matière à sa disposition cette opération est longue, devient délicate, et on peut ne pas se débarrasser toujours des corps empêchant la réaction, aussi proposons l'emploi d'une méthode basée sur des nouvelles réactions colorées, réactions que nous allons exposer.

Pour plus de simplicité nous partons de

l'acide tungstique.

On traite dans une petite capsule de platine une dizaine de milligrammes d'acide tungstique par 4 à 5 fois son poids de bisulfate de potassium, après avoir chauffé quelques minutes, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique et on chauffe doucement, dans ces conditions l'acide tungstique est entièrement dissous on ajoute assez d'acide sulfurique pour que le contenu de la capsule ne se prenne pas en masse par refroidissement.

C'est cette liqueur sulfurique qui servira à nos réactions.

Monsieur L. Levy avait indiqué quelques réactions colorées dues à l'action de l'acide titanique sur quelques phénols et quelques alcaloïdes.

Nous avons essayé sur la dissolution sulfurique faite dans les conditions énumérées plus haut non seulement l'action des phénols et des alcaloïdes mais aussi celle de nombreux corps organiques correspondants aux différentes fonctions: carbure, alcool, ether, aldehyde, acetone, amines, amides etc. et nous avons remarqué que les seules intéressantes, au point de vue des colorations obtenues, étaient dues en général aux divers phénols et aux alcaloïdes; ce sont les seules que nous exposerons.

Pour obtenir ces colorations nous opérions de la

manière suivante: on place sur une soucoupe de porcelaine bien sèche une goutte de la solution sulfurique préparée comme il a été dit on fait tomber sur cette goutte, si le corps est solide quelques parcelles, s'il est liquide une goutte du réactif; avec un agitateur on triture quelques instants.

On obtient avec:

le phénol coloration rouge saturne très intense
Crésol (para) ....".... rouge brun. intense
Thymol ....".... rouge vermillon
Hydroquinone ..."... violet amethyste. très intense
Résorcine ....".. rouge brun. le liquide qui baigne est bleuté
Pyrocatechine ...".. violet noir. très intense
Pyrogallol .....".. rouge brun.
Naphtol α .....".. bleu violacé s'il y a excès d'acide sulfurique la coloration tire sur le vert.
Naphtol β ....."... bleu violacé un peu moins intense que pour α.
Acide salicylique ..."... rouge saturne très intense
Acide oxy benzoïque méta ..."... rouge saturne peu intense
Acide oxybenzoïque para "..... aucune coloration

Quinine }
Cinchonine } ...".. jaune peu intense
Strychnine ....".. nulle
Brucine ....".....nulle

Nicotine ... coloration . nulle
Morphine .... " violette puis brune
Codeïne .... " d'abord rose puis violette
Conicine ..... " rose peu intense
Atropine ......" ... nulle
Solanine . ... " ... gomme gutte
Veratrine .... " -- Terre de Sienne très intense puis rouge brun . avec une trace en prune.
Aconitine ......" ... jaune brun
Narceïne .... " ... vert sale . puis vert mousse
Digitaline (amorphe) " ... brun rouge puis rouge brun
Picrotoxine. .... " ... orange très intense

En général les colorations sont détruites par l'eau. D'autres alcaloïdes, la cantharidine, la cafeïne, la santonine, la pilocarpine, ergotinine etc .... ne donnent rien ; ne donne rien aussi l'antipyrine.

Ces reactions peuvent s'obtenir non seulement avec l'acide tungstique mais aussi avec ses composés.

Les colorations sur lesquelles nous nous appesantirons tant à cause de leur intensité que par la commodité du reactif sont celles qui sont dues au phénol et à l'hydroquinone. c'est sur ces deux colorations que nous avons basé un procédé analytique doué d'une très grande sensibilité pour déceler

la presence du tungstène.

Presque toujours le composé du tungstène peut être transformé en acide tungstique, on fera donc comme nous l'avons dit une dissolution sulfurique, et l'on traitera une petite partie de cette solution. 1° par le phénol
2° par l'hydroquinone

si l'on obtient les deux colorations indiquées dans le tableau à savoir : rouge saturne avec le phénol
violet avec l'hydroquinone

on est en présence d'un composé contenant du tungstène, dans la plupart des cas il est même inutile de transformer en acide tungstique, on peut traiter directement par le bisulfate et ensuite l'acide sulfurique et opérer sur cette solution.

Sensibilité de la réaction.

En opérant sur 10 mmgrs d'acide tungstique et les mettant en solution sulfurique, et en étendant les liqueurs de plus en plus en faisant des volumes déterminés, nous sommes arrivés à reconnaître très facilement $\frac{1}{500^e}$ de milligramme d'acide tungstique ; dans ces proportions la coloration donnée par l'hydroquinone tire sur le rose.

V. Essais de séparation du tungstène et du titane.

Quand ces deux corps sont à l'état d'hydrates la méthode la plus généralement employée pour les séparer ~~consiste~~ est basée sur la solubilité de l'acide tungstique dans l'ammoniaque et l'insolubilité de l'acide titanique dans ce même réactif; si les hydrates ont été calcinés il faut avant de les traiter par l'ammoniaque les rendre solubles en les fondant avec du bisulfate de potassium et reprendre la masse par l'eau.

On n'envisage pas le cas où ces corps se trouveraient ensemble à l'état métallique.

La méthode précédente a l'inconvénient de laisser dans le précipité qui est ~~cs~~ constitué par de l'~~a~~hydrate titanique de l'acide tungstique, et dans le tungstate d'ammoniaque un peu d'acide titanique ce dernier n'étant pas précipité entièrement par l'ammoniaque.

Supposons les deux corps à l'état d'acide tungstique et titanique.

La méthode que nous proposons est basée sur ce que:

a. lorsque dans un mélange fait de:

8 parties d'azotate de potassium
2 " Carbonate de potassium.

et maintenu à son point de fusion, on ajoute de l'acide tungstique il se dissout rapidement (4 à 5 minutes) en formant du tungstate de potassium.

6. Lorsque dans les mêmes conditions on ajoute de l'acide titanique, en maintenant la température pendant 20 à 30 minutes il ne se dissout pas trace d'acide titanique.

Le mélange des deux acides est donc traité par 7 à 8 fois son poids du mélange azotate et carbonate pendant 15 à 20 minutes à la température de fusion du mélange alcalin. On laisse refroidir la masse est reprise par l'eau et l'on filtre.

Sur le filtre on a l'acide titanique que l'on pourra doser par un des moyens ad hoc et dans la solution l'acide tungstique à l'état de tungstate de potassium, solution dans laquelle on pourra doser le tungstène par le tungstate mercureux.

Lorsque les deux corps sont à l'état métallique la même méthode est applicable; le tungstène métallique se dissolvant rapidement le titane ne faisant, pendant le même temps et à cette température, que se transformer en acide titanique.

Dans les deux cas il est important de ne pas trop élever la température; la séparation est alors rapide et parfaite. —

VI Conclusions.

En résumé dans ce travail nous avons indiqué :

1° dans les caractères des tungstates neutres et paratungstates. les réactions que nous n'avons pas trouvé entièrement conformes à celles ordinairement indiquées et nous avons donné quelques nouveaux caractères.

2° l'action des divers réactifs, employés pour les tungstates, sur les métatungstates.

3° de nouvelles réactions colorées pouvant servir à reconnaître des combinaisons tungstiques

4° une nouvelle réaction douée d'une très grande sensibilité !

5° Une séparation du tungstène et du titane. applicables dans la plus grande majorité des cas. —

Le 27 juin 1896

[signature]